

A SZTIROL FOLYADÉKFÁZISU OXIDÁCIÓS MECHANIZMUSÁNAK

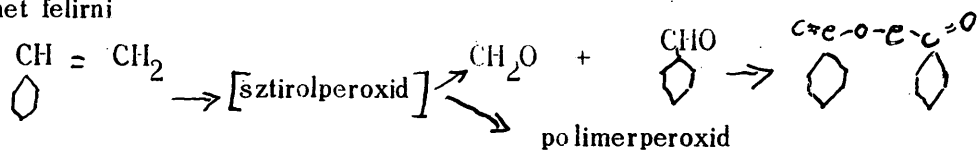
VIZSGÁLATA RADIÓAKTÍV IZOTÓPOK ALKALMAZÁSÁVAL

Ács Gábor
vegyész hallgató

KÖZPONTI IZOTÓP LABORATÓRIUM

A sztírol polimerizációja közismert és nagyiparilag alkalmazott folyamat. A polimerizáció mechanizmusa többé-kevésbé tisztázott, mellette azonban lejátszódik a vinil csoport oxidációja is. Ez utóbbi reakció mechanizmusa még nem, illetve csak részben ismert.

A sztírol oxidációját MILLER¹ és MAYO¹ valamint MEDVEGYEV és ZEITLIN² vizsgálták. Mérték az oldat oxigén fogyasztását és analizálták a termékeket. Megállapították, hogy a reakció kétirányú: polimerizáció és oxidáció történik. Az előbbi polimer peroxidot, utóbbi formaldehidet és benzaldehidet eredményez. Ezek alapján a reakció sémáját a következő módon lehet felírni



MEDVEGYEV és ZEITLIN az említett termékek mellett kis mennyiségű benzilalkoholt is izoláltak.

MILLER és MAYO szerint a két folyamat parallel következik be, közös intermedier egy sztírol egységben végződő szabad gyök, amelyik az oxigén nyomásának függvényében reagál az említett két irányban. Véleményünk szerint a polimer peroxid szerkezetű.

Az oxidációs reakció mechanizmusának tanulmányozásához nagy segítséget nyújt a NEJMAN³ féle kinetikus izotóp módszer. A módszer lényege a következő:

Legyen adott az alábbi módon leírható kémiai átalakulás :



Nézzük a «B» köztitermék változását.

$$\frac{d[B]}{dt} = W_1 - W_2$$

Az eddigi kémiai módszerekkel csak az említett reakciósebesség különbségeket tudtuk meghatározni, de külön W_1 és külön a W_2 nem volt mérhető. Vigyük a rendszerbe a feltételezett köztitermék rádióaktív izotóppal megjelölt vegyületét. A reakció folyamán mérjük a fajlagos aktivitás és a koncentráció változását. Ezek alapján meghatározható a köztitermék

képződési sebessége $/W_1/$

fogyási sebessége $/W_2/$

reakcióban képződött mennyisége $/X/$

elfogyott mennyisége és

fogyásának rendüisége a köztitermék koncentrációjára vonatkoz-

tatva. Ugyanis :

$$W_1 = -[B] \frac{d \ln \beta}{dt}$$

$$W_2 = W_1 - \frac{d[B]}{dt}$$

A fenti két egyenlet segítségével a képződött mennyiség :

$$X = \int_0^t W_1 dt = \int_{\beta_0}^{\beta_t} [B] \frac{d \ln \beta}{\beta}$$

A rendüség pedig a következő egyenletből adódik :

$$-\frac{d \ln I}{dt} = k [B]^{n-1}$$

ahol I az összaktivitást, vagyis a fajlagos aktivitás és a koncentráció szorzatát, β pedig fajlagos aktivitást jelenti.

A fenti adatok segítségével meghatározható a bevitt köztitermék «jelzett» része. Ugyanis :

$$[B]_{\text{jelzett}} \frac{I}{\beta_0} = [B] \frac{\beta}{\beta_0}$$

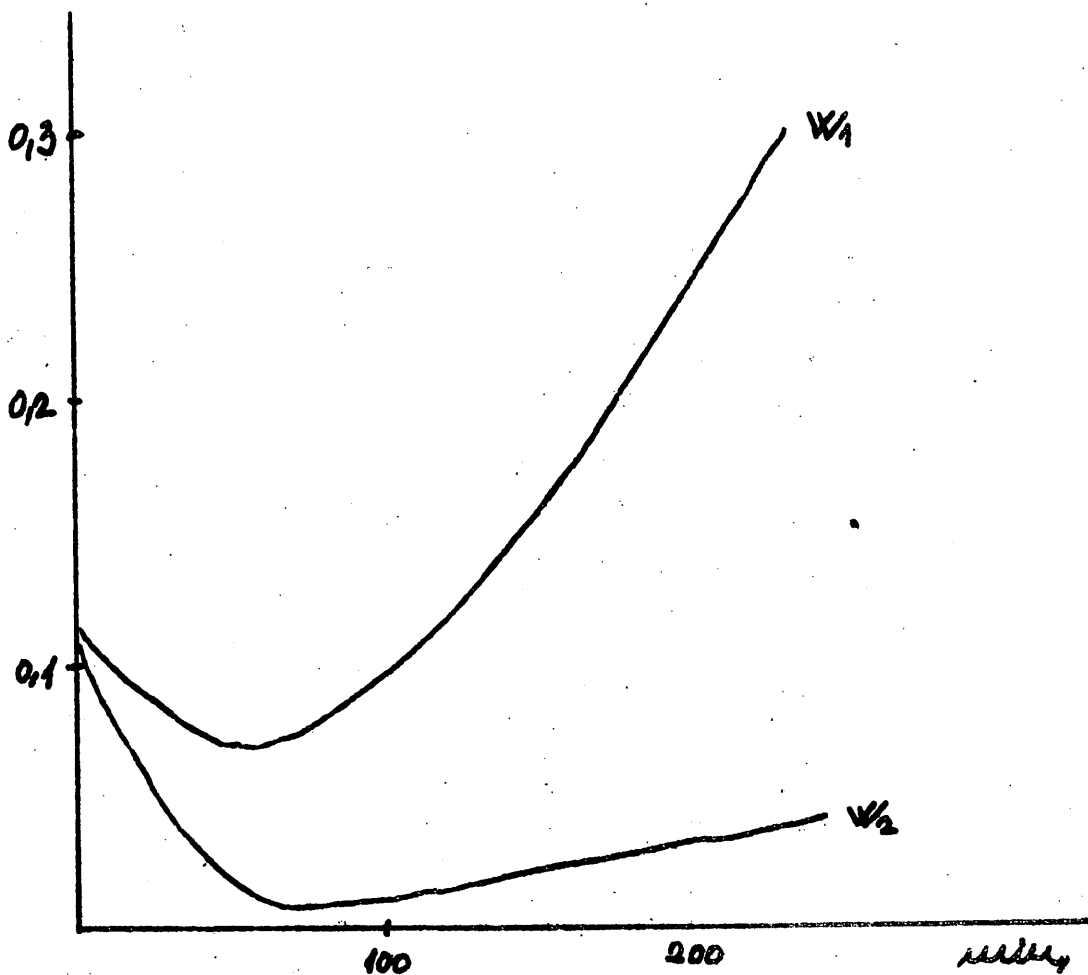
Ami így számított érték arra ad felvilágosítást, hogy a köztitermek milyen mértékben oxidálódnak tovább, mialatt közvetlenül mért koncentrációja esetleg növekszik. A kinematikus izotóp módszer segítségével az előre fel nem tételezett köztitermek léte is meghatározható.

GÁL DEZSŐ és munkatársai 70° C-on és 1 atmoszféra nyomáson tanulmányozták a sztirol oxidációját⁴. A sebességi görbék alapján megállapították, hogy nem érvényes a szokásos exponenciális összefüggés: $y = Ae^{-kt}$, hanem ehelyett közel lineáris egyenletet kaptak, ami jellemző telítetlen szénhidrogének oxidációjára. Ez lényegében azt jelenti, hogy az autokatalitikus faktor befolyása a sebességre igen kicsi a startreakció hatásához képest.

A benzaldehid köztitermek szerepének tisztázására alkalmazták a kinetikus izotóp módszert. Megállapították, hogy a benzaldehid koncentrációjának növelésével a katalitikus hatás növekszik. Formil csoportban 14 C-vel jelzett benzaldehid segítségével sikerült az aldehid képződési és fogyási reakciójának sebességét meghatározni. /1 ábra./

Az ábra alapján megállapítható, hogy a képződési sebességhez képest további oxidáció kismértékű. Ez ellentétesnek látszik azzal a ténnyel, hogy a benzaldehid hasonló körülmények között igen gyorsan oxidálódik. MEDVEGYEV és ZEILIN feltételezték, hogy a sztirol gátolja köztitermekké, a benzaldehidnek az oxidációját. A bemutatott adatok az előző megállapítás olyan módosítását teszik valószínűvé, mely szerint nem a sztirol, hanem valamelyik köztitermek hat ilyen módon. A benzaldehid tovább oxidálódásának kis mértéke magyarázatot ad arra, is, hogy miért nem lehet a reakciótermékek között benzolsavval kimutatni.

A sztirol probléma általunk érdekelt részének kiegészítő kísérleteit jelentette a peroxidok sztirol oxidációjára gyakorolt hatásának tanulmányozása. Az olefin kötések oxidációját peroxidok katalizálják. Valószínűnek látszott, hogy a benzoilperoxidból keletkező perbenzoil gyök



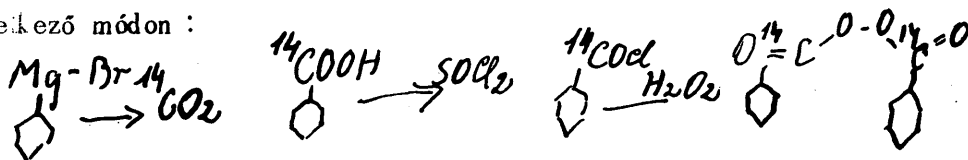
1. Ábra

és az oxidáció folyamán keletkező gyökök között azonosak is vannak. Egymást az átalakulás során helyettesíthetik. Megvizsgáltuk, hogy az említett vegyület hogyan befolyásolja az oxidációt. Különböző koncentrációjú inaktív benzoilperoxid jelenlétében végzett oxidáció eredményeként megállapítottuk, hogy a peroxid a reakciót katalizálja.

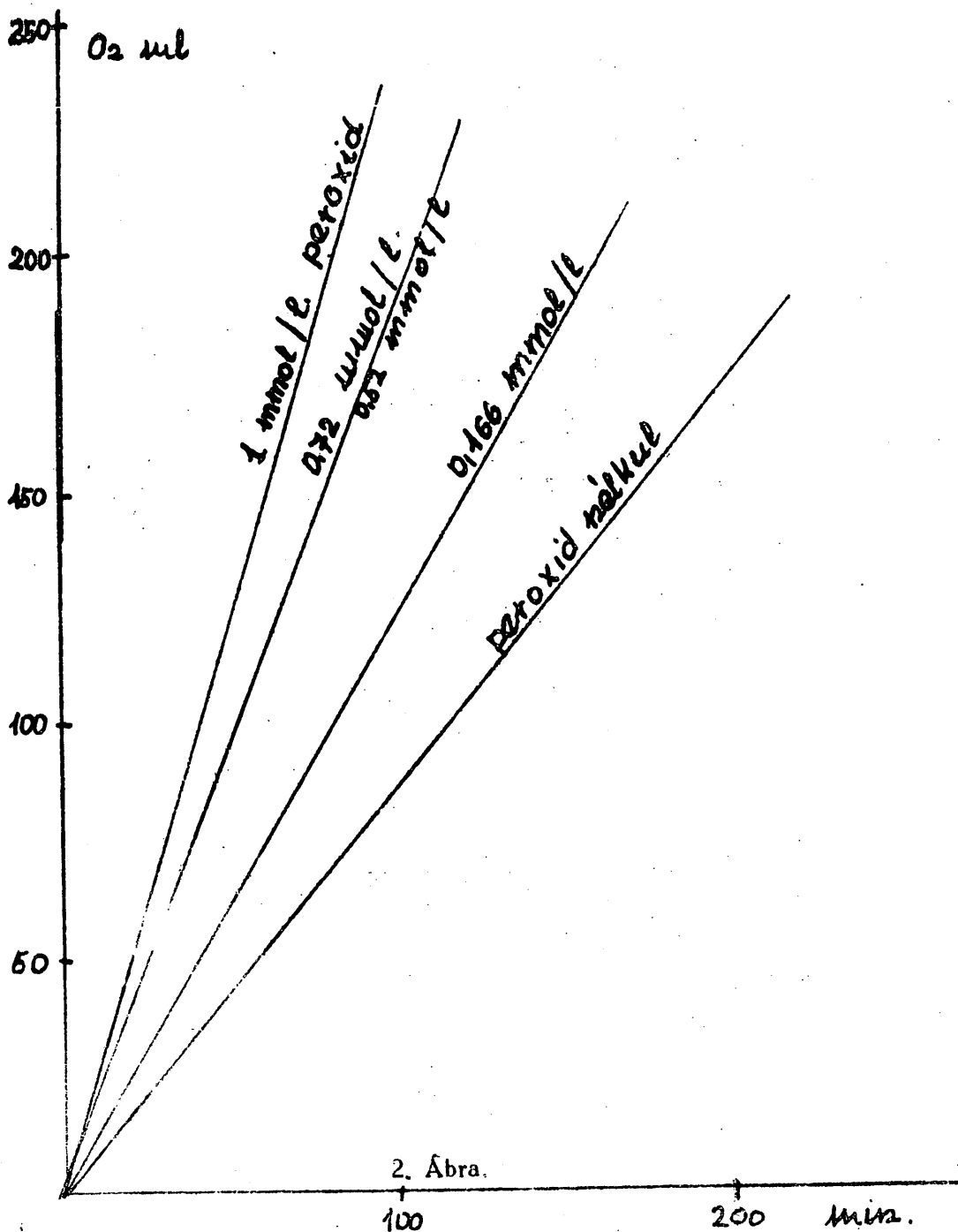
A 2. ábra szemlélteti a különböző koncentrációjú peroxidok jelenlétében felvett kinetikus görbéket. A görbék közel lineárisak, a felvett oxigén mennyisége függ a benzoilperoxid koncentrációjától. Továbbiakban meghatároztuk a sebességi görbéket, melyeket a 3. ábra szemléltet.

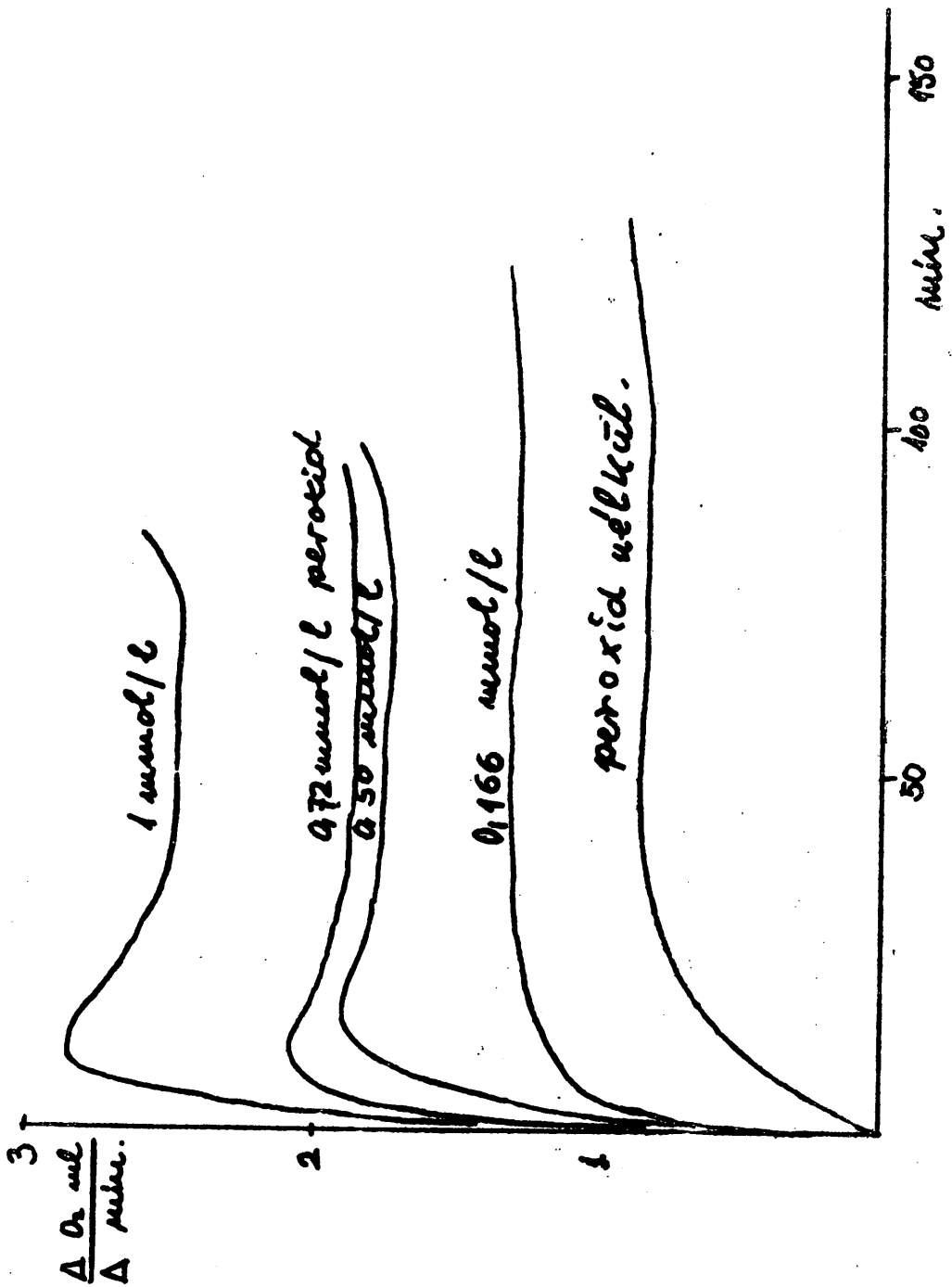
Kiszámítottuk, hogy a sebesség peroxidkoncentráció hanyadik hatványától függ. Különböző bevitt peroxidkoncentráció esetén egy adott időhöz tartozó sebességet ábrázoltunk a peroxidkoncentráció függvényében. Lineáris összefüggést kaptunk, ami arra enged következtetni, hogy a sebesség a bevitt peroxidkoncentrációval egyenesen arányos /4. ábra/.

Abból a célból, hogy megvizsgáljuk, hogy milyen szerepe van az oxidációban a benzoilperoxidnak, azaz melyik közlterméke épülhet be, elkészítettük a karboxil csoportban ^{14}C -vel jelzett benzoilperoxidot következő módon:

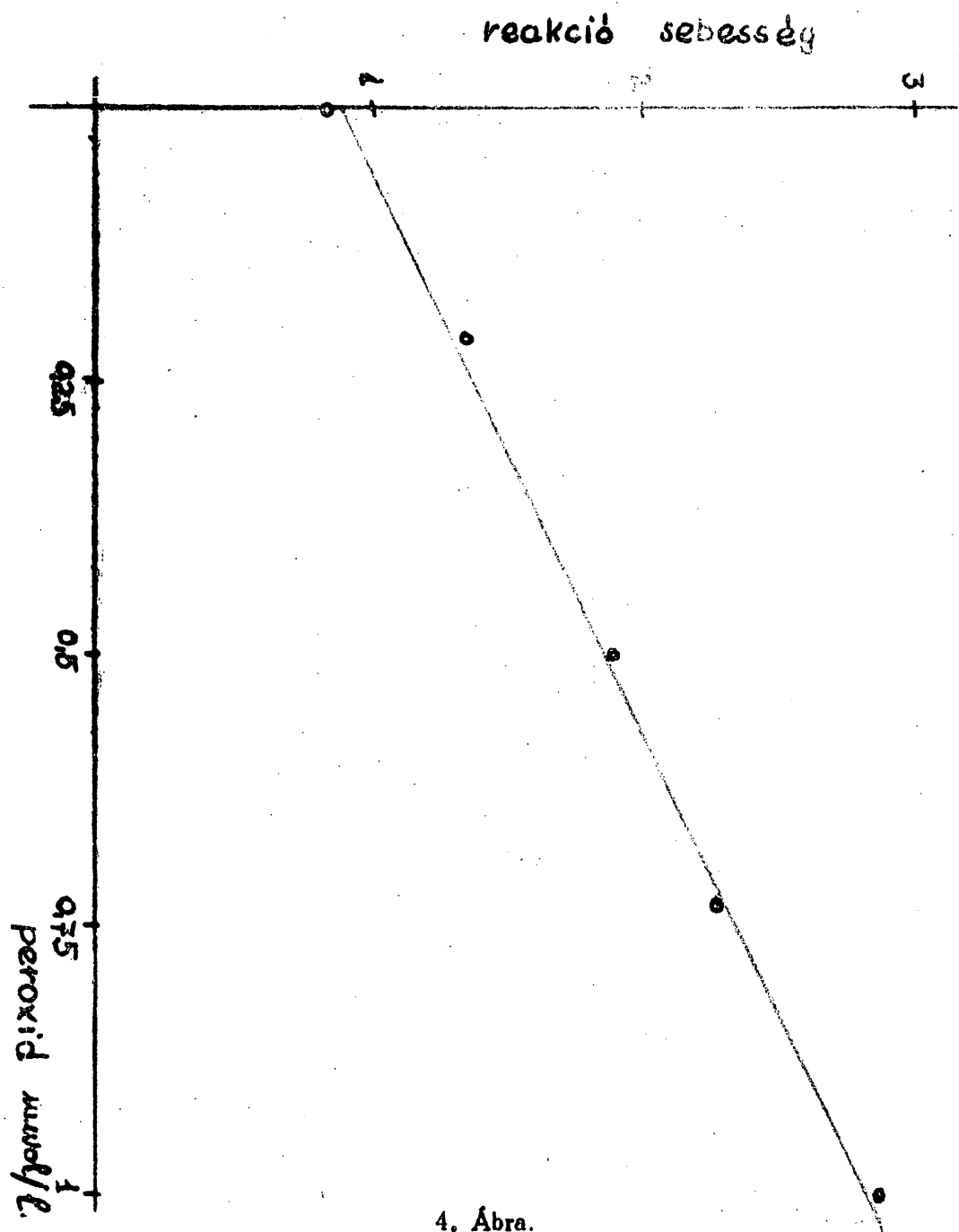


Brómbenzolból elkészítettük a fenilmagnéziumbromidot, azt vákuum rendszerben báriumkarbonátból felszabadított ^{14}C -vel reagáltattuk. A keletkezett benoesavat SOCl_2 -val savkloriddá, majd a savkloridot H_2O_2 -val benzoilperoxiddá alakítottuk. Az aktív peroxidból készített törzsoldatból meghatározott mennyiséget - amit úgy választottunk meg, hogy a reakció sebességére lehetőleg kis hatást gyakoroljon - hozzáadtunk az oxidálandó sztirolhoz és 70°C -on a már említett körülmények között oxidáltuk az oldatot.





3. Ábra



4. Ábra.

A peroxidban lévő aktivitás megjelenése egyik vagy másik termékben rávilágít annak szerepére az oxidációban. A reakció elvégzése után metanollal kicsaptuk a keletkező polimerperoxidot, a felhalmozódott benzaldehidet pedig 2 : 4 -dinitrofenilhidrazonja formájában izoláltuk. Az átkristályosítás után nyert hidrazon aktivitást nem mutatott, tehát olyan jellegű átalakulás, melynek eredményeként a peroxidból keletkezett gyök benzaldehiddé alakulna, nem következik be. A polimerperoxid viszont kis aktivitást mutatott, amiből következik, hogy a polimerperoxid képződésénél szerepe van a benzoilperoxidnak. Valószínűen a peroxid lánc kialakításának iniciálását valósítja meg és az aktív gyök a láncvégekhez kapcsolódik. A benzoilperoxid beépülése a polimerbe alátámasztja a polimerperoxid szerkezetére vonatkozó feltevéseket.

Kísérleti rész.

Aktív benzoésav készítése. /5/

A megadott irodalom alapján 0,6 g Mg, 3,9 g brómbenzol és 10 mmol $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ -ból felszabadított $^{14}\text{CO}_2$ -ből kiindulva a kitermelés 1,139 g /94%.

Benzoilklorid készítése.

1,139 /9,3 mmol/ benzoésavat 10 ml abs. benzolban oldunk, és 1,8 ml /25 mmol/ tionilkloridot adunk hozzá és az elegyet három órán át visszafolyáson melegítjük. Az oldószert vákuumban ledesztáljuk és a nem reagált tionilkloridot vákuumdesztillációval lehajjuk oly módon, hogy abs benzolt adunk hozzá. A benzoilkloridot szintén vákuumdesztillációval tisztítjuk. Termelés 1,126 g / 87 %/.

Benzoilperoxid készítése.

Egy 10 ml-es fiolát ellátunk keverővel, belehelyezünk 1,5 ml 30 %-os H_2O_2 -t. Az egészet lehűtjük 5°C -ra. Két pipetából felváltva csepegtetve állandó keverés közben hozzáadunk 0,56 ml benzoilkloridot és 0,6 ml 5 n NaOH oldatot. Miután az összes reagenst hozzáadtuk, még félórán keresztül keverjük. Leszűrjük, kevés hideg vízzel mossuk, kloroform-metanol elegyből ~~kristályosítjuk~~ kristályosítjuk. Op. 106°C .

Benzoilperoxid mérőoldat.

1,211 g./mmol/ benzoilperoxidot 10 ml brómbenzolban oldunk és ebből veszünk ki arányos részeket.

Az oxidáció kísérleti körülményei :

Hőmérséklet : 70°C

oldattérfogat : 90 ml

az O_2 nyomása : 1 atm.

alkalmazott katalizátor koncentrációk :

peroxid nélkül

0.166 mmol/l

0.5 »

0.72 »

1.0 »

Az oxidációt kb. 240 ml normálállapotú O_2 felvételéig folytattuk minden esetben.

Az oxidáció termékeinek feldolgozása.

Az oxidált oldathoz hidrokinont adtunk a további oxidáció megállítására végett.

90 ml két részre osztva

1/45 ml + 200 ml metanol

másnap szűrés

a/ 125 ml-hez 20 ml 2 : 4 dinitrofenilhidrazin reagens.

b/ 125 ml parallel

A kivált kristályokat egy hét múlva szűrjük és jégecetből kristályosítottuk. Op. 237°C .

2./ A 45 ml oldatból kiforrasztuk a formaldehidet, és dimedonba vezettük.

Összefoglalás.

A sztirol oxidációját 70°C -on benzoilperoxid jelenlétében tanulmányoztuk. Megállapítást nyert, hogy katalizálja a reakciót. Karboxil csoportban 14_{C} -vel jelzett benzoilperoxid jelenlétében végzett oxidáció alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a peroxidból kelet-

kező szabad gyök nem alakul formaldehiddé, hanem a keletkezett polimerperoxid tartalmazza.

Irodalom :

1. Miller A. A F. R. Mayo : J. Amer Chem. Soc. 73. 1017. 1956.
2. Medvedyev S. P. Zeitlin : J. Phys. Chem . URSS. 19. 13. 1944.
3. Nejman M. B. : J. Phys. Chem. URSS. 28. 1235. 1954.
4. a/ Gál D. Dutka F. Guzzi L. Kende I. : Magyar Kémiai Folyóirat. 65. 1959.
b./ Dutka F. Gál D. : Megjelenés alatt az MTA. Kém. Tud. Oszt. Közleményekben.
5. Dauben W. G. J. C Reid. P. E. Jankwick : Antal .Chem. 19. 828. 1947.